

**JP-61-146753-A**

1. A method of manufacturing a green sheet for a circuit substrate characterized by, adding, to a slurry containing a powdered inorganic substance as principal component, 0.01 to 10.0 parts by weight of an organic acid for each 100 parts by weight of said powdered inorganic substance and mixing; forming the mixture into a sheet on a support, by way of the doctor blade method, whereby said organic acid is caused to precipitate as a powder, and subsequently separating said sheet from said support body.

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭61-146753

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)7月4日

C 04 B 35/00

7412-4G

B 28 B 1/30

6865-4G

H 01 L 23/12

7357-5F

H 05 K 1/03

7216-5F

// B 28 B 17/02

7344-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 回路基板用グリーンシートの製造方法

⑮ 特 願 昭59-267552

⑯ 出 願 昭59(1984)12月20日

⑰ 発 明 者	安 本	恭 章	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑰ 発 明 者	江 上	春 利	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑰ 発 明 者	岩 瀬	暢 男	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑰ 発 明 者	トルン	デイン タン	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑰ 出 願 人	株 式 会 社	東 芝	川崎市幸区堀川町72番地	
⑰ 代 理 人	弁 理 士	津 国 肇		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

回路基板用グリーンシートの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 無機物粉末を主成分として含有するスラリーに、該無機物粉末 100重量部に対し0.01~10.0重量部の有機酸を加えて混合し、該混合物をドクターブレード法により支持体上に成形・シート化することにより該有機酸をシートと支持体との界面に粉末として析出せしめ、しかるのち、該シートを支持体から剝離せしめることを特徴とする回路基板用グリーンシートの製造方法。

2. 該有機酸が、50℃以上の融点を有する有機酸である特許請求の範囲第1項記載の回路基板用グリーンシートの製造方法。

3. 無機物粉末がバリウム、スズおよびホウ素の酸化物を主成分とする粉末であり、かつ、有機酸がカルボキシル基含有の有機酸である特許請求の範囲第1項記載の回路基板用グリーンシートの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の技術分野〕

本発明は回路基板用グリーンシートの製造方法に関し、更に詳しくは、その製造時にドクターブレード法を適用した際、スラリーのシート化が容易であるとともに、成形後に成形用支持体から容易に剝離しうる回路基板用グリーンシートの製造方法に関する。

## 〔発明の技術的背景とその問題点〕

近年、OA機器をはじめとする電子機器の小型化志向の影響を受けて、高密度多層配線回路基板への要請が高まっている。多層配線回路基板は、絶縁体層と配線層である導体パターン層とを交互に積層して多層構造としたものである。

かかる回路基板の材料としては、バランスの良い特性、すなわち、高熱伝導率、良好な電気的特性(電気絶縁性)並びに高い機械的強度を合わせもつ  $Al_2O_3$ 、 $BaO$ 、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $SnO_2$ などの無機物が多用されている。

ところで、この回路基板の製造工程は通常、大

大きく分けて上記無機物よりなる成形シート、所謂グリーンシートを製造する工程と、得られた無機物グリーンシートと導体層とを交互に所定数積層したのち焼結する工程とからなっている。

上記グリーンシートは一般に次のようにして製造される。すなわち、上記無機物粉末に、有機バインダー、分散剤、解膠剤などを配合してスラリー化したのち、成形用支持体、例えば、ポリエステルフィルム上に該スラリーをドクターブレード法によって成形（以下ドクター成形という）して一定の厚さにシート化し、乾燥させてからこのシートをフィルムから剥離せしめてグリーンシートを完成する。尚、このグリーンシートはその後積層されるので、そのときに作用する外力に耐えるため、十分な機械的強度を具備することが必要である。かかる要請から製造時にバインダーとして水溶性バインダーを使用することは適当ではなく、例えば有機バインダーを使用することが好ましい。

ところが、この有機バインダーを使用すると、

する方法において、スラリーのシート化が容易で、かつ、成形後にシート支持体から容易に剥離しうる製造方法の提供を目的とする。

#### 【発明の概要】

本発明の回路基板用グリーンシートの製造方法は、無機物粉末を主成分として含有するスラリーに、該無機物粉末 100重量部に対し0.01~10.0重量部の有機酸を加えて混合し、該混合物をドクターブレード法により支持体上に成形・シート化したのちに、該シートを支持体から剥離せしめることを特徴とする。

本発明方法において、原料となる無機物粉末としては、とくに限定されるものではなく、

$Al_2O_3$ ,  $BaO$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $ZrO$ ,  $MgO$ などの酸化物を1種又は2種以上混合したものを適宜使用すればよい。この無機物粉末には、必要に応じて、メチルエチルケトン、*n*-ブタノール、アセトン、酢酸エチル、ベンゼン、エチルアルコールなどの有機溶媒；アクリル酸エステル重合体もしくは共重合体、メタク

上記の製造工程において、ドクター成形後にシートがフィルムから容易に剥離しないという問題が生ずる。このグリーンシートの剥離性は使用する無機物粉末や有機バインダーの種類によって変化するため、製造前の段階でその剥離性の程度を予想することは極めて困難である。したがって、剥離性が不良であると判明した時点でスラリー成分の大幅な変更を余儀なくされていた。

それに加えて、とくに、無機物粉末がBa, Sn, Bの酸化物を主成分とするものである場合、有機バインダーとしてとくにアクリル酸エステルが好適であるが、これらを混合してスラリー化した段階でスラリーの粘度が急速に増大してゲル化してしまい、シート化が困難になるという問題も生ずる。

#### 【発明の目的】

本発明は従来のかかる問題を解消し、無機物粉末を主成分とするスラリーを使用してドクターブレード法により回路基板用グリーンシートを製造

リル酸エステル重合体もしくは共重合体、ポリビニルブチラール、酢酸ビニル重合体などの有機バインダー；トリブチルホスフェート、ジブチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ポリエチレングリコールなどの可塑剤；非イオン系界面活性剤、陰イオン系リン酸エステル系界面活性剤などの分散剤；オレイン酸、オレイン酸エチル、モノオレイン酸グリセリンなどの解膠剤などを適宜配合することができる。これらの成分は、原料粉末との混合時に比重差によるスラリー分離を防ぎ、分散性を良くするため、その比重が原料粉末のそれと同程度であることが望ましい。

上記の無機物粉末を主成分とするスラリーに添加配合する有機酸としては、とくに限定されるものではないが、後述するスラリーの成形・シート化の段階で、シートと成形用支持体との界面に粉末として析出するものであれば良い。更には、その融点が50℃以上であるものが好ましい。具体的には、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、マロン酸、ミリスチン酸、アジピン酸、L-アスコルビン酸、

スベリン酸、セバシン酸、ソルビン酸、フタル酸などがあげられる。これらのうち、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、フタル酸、セバシン酸は好ましく、とくに、シュウ酸、クエン酸、酒石酸は好ましいものである。これらの有機酸は、その配合量が、無機物粉末 100重量部に対して、0.01~10.0重量部となるようにする必要がある。配合量が無機物粉末 100重量部に対して0.01重量部未満ではポリエステルフィルム等のフィルムから剥離することができず、一方、10重量部を超えると、得られたグリーンシートにき裂が生ずる。好ましくは0.01~8.0重量部であり、更に好ましくは0.5~8.0重量部である。

尚、無機物粉末として、Ba, Sn, B の酸化物など、シート化が容易でない粉末を使用する場合は、有機酸として、とくに、カルボキシル基を含有するものを配合することが好適であり、これによってスラリーのゲル化を防止しシート化を容易ならしめる。この場合もシートの剥離性が良好であることは言うまでもない。

この工程に先立ち、スラリーを脱泡し、最終的に得られるグリーンシートの表面を平坦にし、かつ十分な機械的強度を与えるため、スラリー粘度を150~300ポアズ程度、更に好ましくは、180~250ポアズ程度に調整しておくことが望ましい。成形・シート化は通常のドクターブレード法により行なう。このときのシートの厚さは適宜に設定することができる。

しかるのち、フィルム上のシートを乾燥する。乾燥法は赤外線による加熱或いは送風乾燥などが適している。このとき、シートの成分である有機酸が、前述したように該シートとポリエステルフィルムとの界面に粉末として析出し、シートとフィルムとの密着性を悪くするので、シートの剥離性が向上する。最後に、該シートをフィルムから剥離せしめて、回路基板用グリーンシートを完成する。

前述のBa, Sn, B を主成分とする酸化物としては、例えばBa, Sn, B が、BaO, SnO<sub>2</sub>及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して、

以下、本発明方法を詳細に説明する。

先ず、上記の無機物粉末を通常の方法により粉碎混合し、原料となる混合粉末を調製する。この原料粉末は平均粒径が0.8~2.0 $\mu$ m、更に好ましくは1.0~1.8 $\mu$ m程度であることが好ましい。しかるのち、この原料粉末に、上記の他の成分、すなわち、有機溶媒、有機バインダー、分散剤、解膠剤などを配合してスラリー化したのち、該スラリーに更に所定量の有機酸を添加混合する。この混合時には原料粉末を均一に分散させるため、全体の粘度を1~20ポアズ程度に、更に好ましくは5~10ポアズ程度に調整することが好ましい。

尚、上記混合工程において、Ba, Sn, B の酸化物等、有機バインダーと混合後直ちにゲル化し易い粉末の場合は、予め原料粉末とバインダーを除く他の成分とを充分混合したのち、バインダーと有機酸を添加して再び混合するとよい。

次いで、上記により得られたスラリーをポリエステルフィルムなどの上に成形・シート化する。

BaO 10~88 mol%

SnO<sub>2</sub> 9~50 mol%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13~72 mol%

含有された酸化物焼結体が挙げられる。かかる焼結体において、BaOが多いとむしろなり、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が少ないと焼結温度が高くなる。また、SnO<sub>2</sub>が多いと絶縁抵抗が小さくなる傾向がある。とくに、このような組成物ではBaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>が90mol%以上、更に好ましくは、95mol%以上のとき、優れた耐水性を示す。本発明方法はかかる酸化物のシート化に適用してとくに有用である。

このような組成(BaSn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 80mol%以上)をとる酸化物は焼成温度1200℃以下、特に900~1000℃の低温焼成が可能である。また、この基板は熱膨張率 $\alpha$ が3.5~8( $\times 10^{-6}$ /℃)程度と小さいため、Siの $\alpha$ ( $4 \times 10^{-6}$ /℃)と同程度であり、直接LSIチップを実装するハイブリッド基板用に好適である。また他の特性、例えば誘電率 $\epsilon_s$  8.5~10.5程度、誘電損失 $\tan \delta$  2~5( $\times 10^{-3}$ )、絶縁抵抗 $\rho$  10<sup>14</sup>  $\Omega \cdot \text{cm}$ )と回路基板として充分な

特性を有する。また抵抗強度も $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上と充分な強度を有する。

さらに吸水率も0.01%以下と小さく、耐水性に非常に優れている。又、添加物として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ を適宜加えることもできる。

#### [発明の実施例]

##### 実施例1～13および比較例1～3

無機物粉末として $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を使用し、これらを所定の混合比で湿式振動ミルにより混合粉碎し、平均粒径約 $1.2\mu\text{m}$ の原料粉末を調製した。次いで、この原料粉末100重量部に対し、以下の成分をそれぞれ配合して混合し、スラリー化した。

メチルエチルケトン(溶媒)	23 重量部
n-ブタノール(溶媒)	10 重量部
トリブチルホスフェート(可塑剤)	0.5重量部
非イオン系界面活性剤(分散剤)	0.1重量部
アクリル酸エステル重合体	15 重量部

および、表示の有機酸

これらの混合時にはスラリーの粘度を約5ポア

ズにした。その後このスラリーを脱泡し、再び粘度を200ポアズ程度に調整してから、通常のドクターブレード装置を使用してポリエステルフィルム上に厚さ約 $400\mu\text{m}$ のシートを成形した。次いで、該ポリエステルフィルム上のシートを赤外線加熱装置により約 $130^\circ\text{C}$ で約1.0時間乾燥させたのち、シートをフィルムから剥離した。このときのグリーンシートの剥離性を表に示した。尚、表中の剥離性の結果については、グリーンシートがフィルムから完全に剥離し、かつ得られたシートに欠陥のない場合を「良好」、シートの一部のみしか剥離しないか、又は全く剥離しない場合を「不良」と記載した。

##### 実施例14

無機物粉末として $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を使用し、これらを湿式振動ミルにより混合したのち $900\sim 1050^\circ\text{C}$ で予備焼成した。次いで、再び振動ミルにより混合粉碎し、平均粒径約 $1.7\mu\text{m}$ の原料粉末を調製した。この原料粉末100重量部に対し、上記実施例1～6で使用したのと同様の溶媒および分散剤を所定量配合し、これらをポットに入れ24時間混合した。しかるのち、バインダーとしてアクリル樹脂を10重量部、および有機酸としてシュウ酸2.0重量部を添加し、更に24時間混合した。このときのスラリーの粘度は約2ポアズであった。スラリーの脱泡を行なった後再び粘度を調整し200ポアズとした。そして、上記実施例1～13と同様ドクターブレード装置を使用してスラリーを成形・シート化し、 $350\mu\text{m}$ のシートを得た。この成形・シート化の工程において、スラリーは終始適切な粘度を保持し、スラリーのゲル化は全く生じなかった。

尚、比較のために、上記実施例7において、

	有機酸	配合量 (重量部)	剥離性
実施例1	シュウ酸	0.01	良好
" 2	"	0.1	"
" 3	"	0.5	"
" 4	"	1.0	"
" 5	"	2.5	"
" 6	"	8.0	"
比較例1	"	0.005	不良
" 2	"	10.5	"
実施例7	クエン酸	0.5	良好
" 8	"	1.0	"
" 9	"	8.0	"
比較例3	"	0.008	不良
" 4	"	11.0	"
実施例10	酒石酸	0.01	良好
" 11	"	0.5	"
" 12	"	5.0	"
" 13	"	8.0	"
比較例5	"	0.005	不良
" 6	"	10.8	"

シュウ酸を全く加えずにスラリーを調製したところ、アクリル樹脂混合後 5分後にゲル化してしまいシート化することが不可能であった。さらに、シュウ酸の配合量を0.01重量部未満とした場合はスラリー調製後 2時間経過してからゲル化してしまった。一方、シュウ酸を10.0重量部を超えて配合したもの場合は、シート化は可能であったが、得られたシートはき裂が多く実用には適さないものであった。有機酸のなかでもカルボキシル基を有するシュウ酸、酢酸、クエン酸、酒石酸等は、スラリー化及びシート化が容易で、剝離性も非常に良好であった。

〔発明の効果〕

以上の説明から明らかなように、本発明の回路基板用グリーンシートの製造方法を適用すれば、原料粉末の種類および組成に依らず、ドクター成形時のシート化が容易となり、更に、該シートを成形用支持体から容易に剝離せしめることができるため、製造工程が非常に簡便であり、しかも、歩留りが良好となる。したがって、その工業的価

値は極めて大である。